

(様式第4号)

生物系高分子材料の高機能化を目的とした
セルロースの構造と分子特性の解析(IV)

Analysis of the structures and molecular properties of cellulose for
high functionalization of bio-polymeric materials (IV)

巽 大輔

Daisuke Tatsumi

九州大学 大学院農学研究院

Faculty of Agriculture, Kyushu University

1. 概要

セルロースナノファイバー分散系および由来の異なるセルロース溶液を試料として小角 X 線散乱 (SAXS) 測定を行い、系の構造について検討した。セルロースナノファイバー分散系の散乱強度 $I(q)$ と散乱ベクトルの大きさ q の間にべき乗則がみられた。実空間において 10 ~ 100 nm の範囲におけるべき数は、ファイバーの微細化処理に伴って減少する傾向を示した。セルロース溶液では、濃度が低い系では良好な散乱像が得られなかったが、濃厚系については Debye-Bueche の式をフィティングすることで相関長 (約 4 nm) を得ることができた。

Cellulose nano-fiber suspensions and cellulose solutions derived from different origins were investigated with small-angle X-ray scattering (SAXS) measurements. The SAXS profiles of the suspensions showed power law relationships between scattering intensity, $I(q)$, and the absolute value of scattering vector, q . The absolute exponent values of the power law became smaller with refining treatment times in the real space range of 10 ~ 100 nm. The SAXS profiles for the cellulose solutions having higher concentrations (> 6%) can be fitted with Debye-Bueche equation, and that gave the correlation length of ca. 4 nm.

2. 背景と研究目的:

本研究課題(I) (課題番号: 081147N) および(II) (課題番号: 090312N) では、セルロースの分子特性について研究することを目的とし、セルロース溶液を試料として小角 X 線散乱測定を行った。また本研究課題(III) (課題番号: 090424N) では、測定対象をナノファイバーにまで広げ、セルロースナノファイバーの分散系について小角 X 線散乱測定を行い、系のネットワーク構造に関する検討を行った。

これらの成果をふまえ、今回は前回と異なる起源から得られたセルロースナノファイバー分散系、ならびに由来の異なるセルロースの溶液を試料とし、これらの小角 X 線散乱測定を行った。これは、これまでの研究で由来の異なる種々の天然セルロース (植物由来、微生物由来、動物由来) の溶液が異なる特性を有し、これはそれぞれの分子間相互作用の差異に起因することが明らかとなっていること^{1,2)}を鑑み、ナノファイバーオーダーと分子オーダーとでセルロース

の由来による構造の相違を解明しようとするものである。

3. 実験内容:

ナノファイバー分散系: 市販の微結晶セルロース (フナセルII: 植物セルロース起源) を試料とし、これに微細化処理を施すことでセルロースナノファイバー分散系を得た。濃度は2%であった。

セルロース溶液系: 種々の天然セルロース (植物由来(CC)、微生物由来(MC)、動物由来(TC)) を塩化リチウム / ジメチルアセトアミド (LiCl/DMAc) あるいは塩化リチウム / ジメチルイミダゾリジノン (LiCl/DMI) に溶解させて溶液試料とした。濃度は3 ~ 8%であった。

以上の溶液試料をガラス製キャピラリ (1.5 mmφ) に封入し、BL15において $E = 8.0$ keV、カメラ長1,230 mm、検出にはイメージングプレートを用いて小角 X 線散乱測定を行った。得られた2次元像はFIT2Dにて円環平均して1次元散乱

像とした。doseはナノファイバー分散系については100 mA h、セルロース溶液系については200 ~ 300 mA hとした。

4. 結果、および、考察：

図1は、微結晶セルロース由来セルロースナノファイバー分散系の小角X線散乱プロファイルである。散乱強度 $I(q)$ の散乱ベクトルの大きさ q 依存性を両対数表示している。 q の範囲は実空間では10 ~ 100 nmに対応している。この範囲で散乱曲線を直線近似、すなわち、 $I(q)$ と q の間に次式で示すようなべき乗則をフィッティングした。

$$I(q) \propto q^{-\alpha} \quad \dots(1)$$

ここで、べき数 α は系の構造の質量フラクタル次元を表すが³⁾、この値が処理回数に伴って小さくなることが示された。これは、前回の課題(III)で報告した酢酸菌産生ペリクル由来のナノファイバー分散系と同様の傾向であった。これは、処理回数に伴って系の構造がより単純化する可能性を示唆する。

図2は、ホヤセルロース(TC)およびコットンセルロース(CC)の溶液の小角X線散乱プロファイルである。ノイズが多く、明瞭なプロファイルを得るに至っていない。一方、微生物セルロース(MC)の溶液では、明瞭なプロファイルが得られている(図3)。MC溶液は前2者と比較して濃度が高いことが理由であると考えられる。すなわち、低濃度の系に対しては今回のdose量でも不十分であり、さらに積算時間を長くとる必要がある。

図3に対してDebye-Buecheの式(2)で良くフィッティングできた。

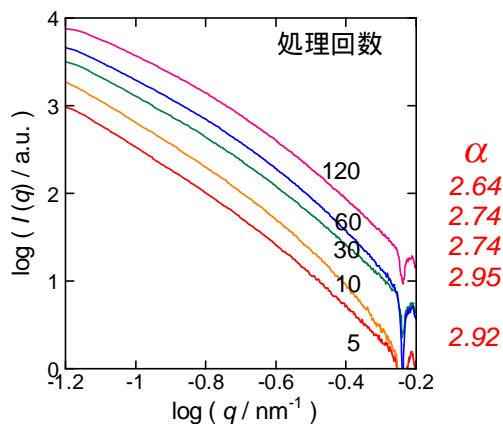


図1 微結晶セルロースを微細化処理して得たセルロースナノファイバー分散系の小角X線散乱プロファイル。

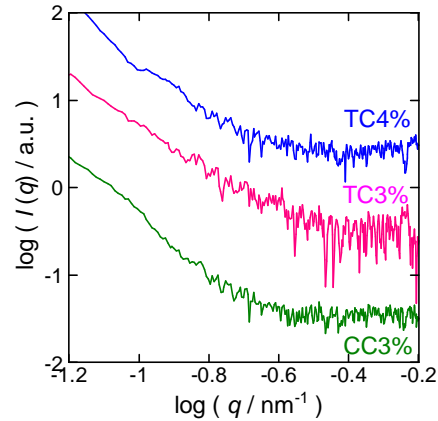


図2 ホヤセルロース(TC)およびコットンセルロース(CC)の溶液の小角X線散乱プロファイル。

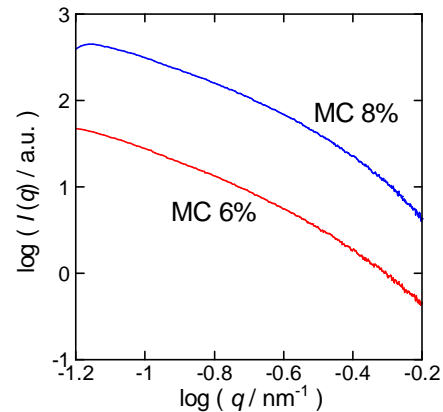


図3 微生物セルロース(MC)の溶液の小角X線散乱プロファイル。

$$I(q) = \frac{K}{(1+c^2q^2)^2} \quad \dots(2)$$

フィッティングにより求められた相関長 c は、6%MCで3.8 nm、8%MCで4.3 nmであった。これは過去の研究で得られた値(4.5 nm)¹⁾にほぼ一致する。

6. 論文発表状況・特許状況

第57回レオロジー討論会(宇部) 2009年10月5日~7日において発表した。

7. 参考文献

- 1) N. Tamai, H. Aono, D. Tatsumi, T. Matsumoto, *Nihon Reoroji Gakkaishi*, **31**, 119 (2003).
- 2) N. Tamai, D. Tatsumi, and T. Matsumoto, *Biomacromolecules* **5**, 422 (2004).
- 3) P. W. Schmidt, in "The Fractal Approach to Heterogeneous Chemistry", D. Avnir Ed., pp. 67-79 (1989), John Wiley & Sons.

